

3041-10

100000072

30/4.02

Herstellung von Propanperoxyd in einer semitechnischen Versuchsanlage

Einleitung:

Durch Oxydation von Propan mit Sauerstoff unter geeigneten Bedingungen erhält man flüssige Reaktionsprodukte, die nachfolgend mit dem Namen "Propanperoxyd" bezeichnet sind und die in der Hauptsache aus einer Mischung von Wasser, Wasserstoffperoxyd und Oxyalkylperoxyden bestehen. Diese Oxyalkylperoxyden werden nach der Kondensation des Reaktionsproduktes aus bei der Reaktion entstandenen Aldehyden (in der Hauptsache Formaldehyd) und Wasserstoffperoxyd gebildet laut:



Infolgedessen ist die Menge an freiem Wasserstoffperoxyd in dem Reaktionsprodukt, von dem Verhältnis zwischen der Menge Aldehyd und der Menge Wasserstoffperoxyd abhängig.

Unter den optimalen Reaktionsbedingungen (Temperatur 465° C; Kontaktzeit 5 Sekunden) beträgt der freie Wasserstoffgehalt in der Auflösung ca. 60 Mol-% bezogen auf die Totalmenge an Peroxyden.

Einzelheiten für die praktische Durchführung des Verfahrens sind in den nachfolgenden Patentansprüchen niedergelegt:

I. Holl. Patent Nr. 52 521.

Verfahren zur Herstellung von Peroxyden durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (eingereicht am 10. April 1940, erteilt am 15. Dezember 1941).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Peroxyden durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Wand des Raumes, in dem die Verbrennung stattfindet, aus nicht-restendem Metall besteht und dass die Wandtemperatur 200° C nicht übersteigt.
2. Verfahren laut 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Reaktionsgefäß von grossem Inhalt im Verhältnis zu seiner Fläche, z.B. ein kugelförmiges Reaktionsgefäß angewandt wird.
3. Verfahren laut 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas an der Wand des Reaktionsgefäßes entlang strömt, wonach man es innen im Reaktionsgefäß reagieren lässt.
4. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass die

Reaktionsprodukte schnellstens abgeführt und gekühlt werden.

2. Holl. Patent Nr. 52522.

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd durch unvollkommene Verbrennung von gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen (eingereicht am 10. April 1940, erteilt am 15. Dezember 1941).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, bei einer Temperatur zwischen 440 und 500 mit Hilfe von Sauerstoff unvollkommen verbrannt werden, wobei das Volumenverhältnis zwischen diesen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff mindestens 4:1, vorzugsweise 7:1 oder mehr, beträgt.

2. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass die entstandenen Reaktionsprodukte, abhängig von dem Druck, soweit gekühlt werden, dass das erwünschte Wasserstoffperoxyd in das flüssige Reaktionsprodukt übergeht und Nebenprodukte, wie Formaldehyd und Acetaldehyd in Dampf-Form bleiben.

3. Holl. Patent Nr. 55114.

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus unvollkommenen Verbrennungsprodukten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, durch fraktionierte Destillation nach Entfernung oder Umwandlung der vorhandenen organischen Peroxyden (eingereicht am 5. August 1941, erteilt am 15. März 1943).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus unvollkommenen Verbrennungsprodukten gasförmiger Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoffperoxyd durch fraktionierte Destillation gewonnen wird, nachdem die vorhandenen organischen Peroxyden entfernt oder umgewandelt sind.

2. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Peroxyden durch Umwandlung in Säuren entfernt werden, wozu das unvollkommene Verbrennungsprodukt einige Zeit, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 40 und 100°C erwärmt wird.

3. Verfahren laut 1. oder 2., dadurch gekennzeichnet, dass die fraktionierte Destillation so vorgenommen wird, dass eine Mischung von Wasser und Säuren aus der Spitze einer ersten Rektifiziersäule tritt und Wasserstoffperoxyd

Bodenprodukt bleibt, die oben aus der Säule tretende Mischung in eine zweite Rektifiziersäule, etwa in der Mitte, gebrochen wird und der oben aus dieser Säule kommende Wasserdampf über einen Kühler in den Destillierkessel zurückgeführt wird.

Verfahrensweise und Beschreibung des Schemas der semitechnischen Apparatur.

Eine Mischung von 12,7 m³/h möglichst höchst prozentigen Propan (1) und 4,8 m³/h Sauerstoff (3) werden dem Reaktionsgefäss (2) über ein Reduzierventil und einen Mengemesser zugeführt. An Stelle von Sauerstoff kann im Notfalle der Apparatur auch Stickstoff (4) zugeführt werden.

Da eine grosse Wandfläche die Zersetzung der bei der Reaktion gebildeten Peroxyden fördert, ist das Reaktionsgefäss - um das Fläche-Volumenverhältnis möglichst klein zu halten - kugelförmig ausgebildet.

Um eine Zersetzung der gebildeten Propanperoxyden zu vermeiden, ist das Reaktionsgefäss (in dem Patent Nr. 52521 beschrieben) innen mit V₂A-Stahl ausgeschlagen und mit einem Luftkühlmantel versehen, der es gestattet, die Reaktionswand bis auf eine Temperatur zu kühlen, die über dem Siedepunkt des Reaktionsgutes liegt.

Die Propan/Sauerstoffmischung wird durch eine ringförmige Spalte derartig in die Kugel geführt, dass sie an der Wand entlang nach unten strömt und in eine drehende Bewegung kommt.

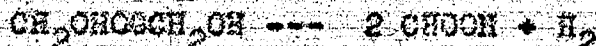
Zur Einleitung der Reaktion wird das Gasgemisch mit einer Zündkerze entzündet. Nachdem die Reaktion in Gang gekommen ist, ist eine Fremdzündung nicht mehr erforderlich. Die Reaktionstemperatur wird durch Variation des Sauerstoffgehaltes des zugeführten Gases auf ca. 465°C eingestellt. Vermutlich ist der benötigte Prozentsatz Sauerstoff niedriger als im Schema angegeben.

Das gasförmige Reaktionsgemisch wird durch die Leitung (6), die nur soweit gekühlt ist, dass das bei der Reaktion entstehende Wasser noch über seinem Siedepunkt liegt, dem Kühler (7) zugeführt und dort auf ca. 35°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur bleiben noch bedeutende Mengen an Aldehyden (Acetaldehyd) in der Gasphase, wodurch der freie Sauerstoffperoxydgehalt der Reaktionsflüssigkeit grösser ist als wenn man auf eine niedrigere Temperatur kühlt.

Das aus dem Kühler austretende Flüssigkeitsgemisch passiert einen zweiten Wiskühler (8), wo es auf 0°C gekühlt wird, um unerwünschte Zersetzung zu unterbinden, und wird in dem Vorratsgefäss (9) gesammelt. Pro Stunde werden ca. 1,5 Liter Peroxydflüssigkeit gebildet mit einem aktiven Sauer-

stoffgehalt von ca. 18 mg aeq. pro cm³. Von diesen 18 mg aeq. sind etwa 10 mg aeq. Wasserstoffperoxyd und 8 mg aeq. Oxyalkylperoxyd.

Um aus dieser Auflösung das Wasserstoffperoxyd zu isolieren, werden in einer nicht im Schema angegebenen Rektifiziersäule, die organischen Peroxyden selektiv in Ameisensäure (Essigsäure) und Wasserstoff umgewandelt laut:



während das Wasserstoffperoxyd praktisch nicht angegriffen wird.

Durch Rektifikation mit Dampf ist vorgesehen 30 %-iges Wasserstoffperoxyd und Ameisensäure (Essigsäure) azeotrop zu gewinnen.

Das den Kühler₃ (7) verlassende, nicht kondensierbare Reaktionsgas (16,3 m³/h) ist wie folgt zusammengestellt:

0,6 % CO₂
 8,8 % C₃H₆
 3,2 % O₂
 3,0 % CO
 0,1 % H₂
 84,3 % C₃H₈

Dieses Gas wird mittels Schwefelsäurewäsche (11) von Propan befreit und durch die Umlempumpe (10) zum Teil wieder aufs neue in das Reaktionsgefäß (2) geführt.

Ausbeuten ohne Zirkulation

Laut Schema werden aus 12,7 m³/h Propan 1,5 Liter/h Propanperoxyd gewonnen; aus 100 m³/h Propan also ca. 12 Liter/h Propanperoxyd (spez. Gew. = 1,1).

Bei einem Gehalt von 10 mg aeq. H₂O₂ per cm³ und einer Rektifikationsausbeute von ca. 70% können also per 100 m³ eingeführtes Propan:

$$\frac{12 \times 1,1 \times 0,7 \times 10 \times 17}{1000} = 1,53 \text{ kg } 100 \text{ \%-iges } \text{H}_2\text{O}_2$$

gewonnen werden, entsprechend 2,2 kg Wasserstoffperoxyd 30 %-ig.

Da das Reaktionsprodukt per Mol. Peroxyd etwa 0,6 Mol. Aldehyd enthält, der zu ca. 70% in Säure umgewandelt wird, kann man bei einem Einsatz von 100 m³ Propan eine Säureausbeute erwarten von etwa

$$\frac{12 \times 1,1 \times 0,6 \times 9 \times 0,7 \times 50}{1000} = 2,5 \text{ kg Ameisensäure}$$

100000076

- 5 -

(Essigsäure). (Das Mol.Gewicht der Mischung von Ameisen-
säure und Essigsäure ist auf 50 angenommen.)

Die Ausbeuten an Wasserstoffperoxyd bei Zirkulation
des Reaktionsgases können erst nach Abschluss der
semitechnischen Versuche angegeben werden.

Laboratorium

N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij
Prof. Zerbe

Amsterdam, den 21. April 1944

Betr.Nr. 0/1900/0040

K 7651.

W.

888

Aufgabe: 324

1000000??

Aufgabe: Herstellung von H_2O_2 durch Oxidation organischer Verbindungen

Beobachter: H. Roth

Stand am 1. April 1945

Die Organoxidation unter Druck wurde fortgesetzt. Die Versuche zeigten folgendes Ergebnis: Die Reaktionszeit des Sauerstoffgemisches ist unter Druck bedeutend höher, als drucklos. Schon bei Temperaturen von 350° wird der O_2 vollständig verbraucht, die Reaktionszeit variiert zwischen 3-10 Sekunden. Der Luftdruck enthält nur ca. 3-4% H_2O_2 und 35-50% in flüchtigen Verbindungen. Bei drucklosen Verfahren enthält der Luftdruck nur ca. 2-5% Methanol, um nun auch hier solche Bedingungen zu erhalten, wie das bei der Luft schon im Unterschieß zugefügtes O_2 nur zum Teil umgesetzt wird während im Abgas nur ca. 1% Olefine vorhanden waren, was durch den hohen Kohlenstoffgehalt bedingt ist. Um auch hier den in der Luft nur im Unterschieß zugefügten O_2 nur zum Teil auszunutzen, wurde durch Verkürzen des Reaktionszeitraumes die Verweilzeit auf $2\frac{1}{2}$ von 2,5 Sekunden herabgesetzt, was die Resultate nicht veränderte. Da eine weitere Verkürzung der Verweilzeit nicht mehr möglich war, da die Prozessführung für höhere Belastungen nicht mehr einrichtbar wurde, statt des 1. Interferens ein Dehydrierrohr, wie bei der von

1000000
S. 4. 45-
I. 45-
Kaufmann M.:
Herstellung von Nitratsäure durch
Oxidation von organischer Substanz
Beobachter: Eckardt

Stand am 1. April 1945

- 1/ Herstellung von Nitratsäure durch
Oxidation von Acetaldehyd
- 2/ Herangehen zur strömenden Säure-
stoff

Als Oxidationsmittel
dienende Nitratsäure wurde in einer Stahlflasche
entnommen und zur Trocknung durch eine
Schwefelsäure geleitet. In passierte dann
einen Strömungsapparat (Säureflussmeter: eine
Schwefelsäure) an dem sich ein mit Natrium-
kalk beschickter Zinn auslass, und wurde
in das zylinderförmige Reaktionsgefäß durch
eine Spitze in seiner Verteilung eingeleitet.
Aus abströmende Gas ging zunächst durch
einen bei -10° gehaltenen Rückflusskühler
dann durch eine Paraffin (- 60°) und in
eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und mit
dem Abschluss einer Gasuhr eingeleitet. Oben
Herstellung von Nitratsäure durch
Oxidation von Acetaldehyd

geändert

(2)

100000079

Die Versuchsbedingungen waren
inwieweitlich, indem bei gleichen Bedingungen
der Zufall an Festpersönliche erhebliche
Schwankungen anzeigt. Nachfolgend wird
ein für den längeren Versuch niedrigeren
Fällung des Reaktionsproduktes
mit 150 ccm frisch destilliertem Acet-
aldehyd, entsprechend einer Fällhöhe
von 1 cm (aber der Fällhöhe 7 cm) eingelei-
tet wurde in Form von 92 g/l Säure-
stoff. Temperatur: 0°. Unter diesen Be-
dingungen ergab 74 g/l Säurestoff
sicherlich ab d. h. es wurden ständ.
lich 98 l abgetrennt. Versuchsdauer:
7 Stunden. Die Reaktionslösung enthält
nach dieser Zeit: 17 g Festpersönliche
und 8 g Essigsäure. Demnach wurden
64 g des aufgearbeiteten Säurestoffes per-
sönlich getrennt.

Es wurde in Gegenwart von
Substanz wurde die 2 1/2-fache
Menge Säurestoff aufgearbeitet (abgetrennt
2 l) jedoch fast ausschließlich in Form
von Essigsäure wiedergefunden. Die ent-

Stand bei einem sonst nicht gleichen Be-
dingungen gefahrenen Versuch 15,5 Aceto-
peressive neben 65,5 Glycerine

Die Versuche unter einer sauren den
Sauerstoff-Atmosphäre

Als Reaktionsgefäß diente ein
Schütteltrichter (Fassungsvermögen ~ 3/4 l) die
durch elastische Metallspanner in
einem Blechkasten festgehalten wurde.
Der Blechkasten war auf eine Schüttel-
maschine geschraubt und wurde während der
Versuche mit Gas gefüllt. Das Reaktions-
gefäß stand über einem mit Phosphorpent-
oxyd gefüllten Trockenturm mit einem
gehäuteten Rohr in Verbindung in dem
sich ein gelbesich neubares Sauerstoff-
volumen über Wasser als Gasflüssigkeit
befand.

Stich bei dieser Versuchsordnung
schwankten die Ergebnisse in weiten Grenzen.
Optimal nahmen 360 cem frisch destillier-
ter Acetaldehyd bei 5-stündigem Schütteln
15,85 l Sauerstoff auf. In der Reaktions-
lösung wurden nachgewiesen: 34,5 Aceto-
peressive und 14,5 Glycerine. 68% des

⁽⁴⁾
 aufgenommene Säurestoff wird also in
 periodisch fortgesetzter Form wiedergefunden.
 Demgegenüber steht ein Versuch bei dem
 unter völlig gleichen Bedingungen 17,8
 Säurestoff absorbiert wurden unter Bildung
 von 4,3 Acetopersäure und 1,16
 Persäure. Andere Versuche hatten gleich-
 mäßig die folgenden Resultate ergeben.
 1.

a. Hydrolyse der Acetopersäure zu
 Wasserstoffperoxyd und Persäure.
 Auf diesem Gebiet liegen
 noch einige Testversuche vor, die sich
 nicht als Persäureanhydrid und
 100%igem Wasserstoffperoxyd hergestellten
 Persäure gegenüber wurden. Sie zeigen
 dass die Hydrolyse der Persäure
 langsam vorläuft und während sich noch
 von einem Verlust an aktivem Säure-
 stoff begleitet ist.

So wie eine 5 ccm - Probe
 die 3,3 Acetopersäure und 0,46 g Wasser-
 stoffperoxyd enthalten hatte, nach
 Zugabe von 50 ccm destilliertem Wasser
 und 24-stündigem Stehen im
 Wasserbad

(3)

100000082

von 2,66% Peräure und 0,13% Wasserstoffperoxyd auf. Entsprechend der Peräureabnahme, die nur 17% betrug, hatten nach Schluss des Versuchs 0,195% Wasserstoffperoxyd vorhanden sein müssen. Nur 0,5% der aus der Lösung verschwindenden Peräure sind also in Wasserstoffperoxyd hydroxyliert worden während der Zeit durch oxydation von elementarem Sauerstoff verloren ging. In Gegenwart von wenig ~~dem~~ Schwefelwasserstoff der Hydrolyse etwa 4 mal so schnell. Bei gleicher Verdünnung sind nach Ablauf derselben Zeit waren in der Lösung 0,65% Peräure und 0,44% Wasserstoffperoxyd vorhanden.